

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-292314

(43)Date of publication of application : 15.10.2003

---

(51)Int.Cl.

C01B 31/02  
B01J 31/26

---

(21)Application number : 2002-094573

(71)Applicant : TORAY IND INC  
UNIV NAGOYA  
TOYOTA CENTRAL RES & DEV LAB  
INC

(22)Date of filing : 29.03.2002

(72)Inventor : SHINOHARA HISANORI  
YOSHIKAWA MASATO  
OKAMOTO ATSUHITO  
OKAMOTO ATSUSHI  
KOSEKI SHOKEN

---

## (54) PRODUCTION OF CARBON NANOTUBE

### (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To easily produce a large amount thin carbon nanotubes, each having a small number of layers, in high yield as well as in high selectivity.

SOLUTION: The production method of the carbon nanotubes is characterized by contacting gaseous fullerene molecule with a metal atom or an alloy containing the metal atom at the temperature range of 400-1,200° C.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-292314

(P2003-292314A)

(43) 公開日 平成15年10月15日 (2003. 10. 15)

| (51) Int.Cl. <sup>7</sup> | 識別記号  | F I           | テマコード (参考)        |
|---------------------------|-------|---------------|-------------------|
| C 0 1 B 31/02             | 1 0 1 | C 0 1 B 31/02 | 1 0 1 F 4 G 0 6 9 |
| B 0 1 J 31/26             |       | B 0 1 J 31/26 | M 4 G 1 4 6       |

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願2002-94573 (P2002-94573)

(22) 出願日 平成14年 3 月29日 (2002. 3. 29)

(71) 出願人 000003159

東レ株式会社

東京都中央区日本橋室町 2 丁目 2 番 1 号

(71) 出願人 391012224

名古屋大学長

愛知県名古屋市千種区不老町 (番地なし)

(71) 出願人 000003609

株式会社豊田中央研究所

愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番  
地の 1

(74) 代理人 100066865

弁理士 小川 信一 (外 2 名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 カーボンナノチューブの製造方法

(57) 【要約】

【課題】 細く層数の少ないカーボンナノチューブを、  
大量かつ簡易に高収率、高選択的に製造可能にするカー  
ボンナノチューブの製造方法を提供する。

【解決手段】 気体状のフラーレン分子と金属元素また  
は金属元素を含む合金とを温度 4 0 0 ~ 1 2 0 0 ℃ で接  
触させることを特徴とするカーボンナノチューブの製造  
方法。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 気体状のフラーレン分子と金属元素または金属元素を含む合金とを温度400～1200℃で接触させること特徴とするカーボンナノチューブの製造方法。

【請求項2】 前記気体状のフラーレン分子を気体状炭素含有化合物と混合して、前記金属元素または金属元素を含む合金と接触させる請求項1に記載のカーボンナノチューブの製造方法。

【請求項3】 前記気体状のフラーレン分子をフラーレンの加熱により生成する請求項1又は2に記載のカーボンナノチューブの製造方法。

【請求項4】 前記フラーレンを気体状にする加熱温度を、前記気体状のフラーレンを金属元素または金属元素を含む合金と接触させる温度以上にする請求項3に記載のカーボンナノチューブの製造方法。

【請求項5】 前記金属元素または金属元素を含む合金を担体に担持させた状態にする請求項1～4のいずれかに記載のカーボンナノチューブの製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、カーボンナノチューブの製造方法に関し、さらに詳しくは、層数の少ない細いカーボンナノチューブを大量かつ簡易に高収率、高選択的に製造可能にするカーボンナノチューブの製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】カーボンナノチューブは、炭素の同素体で単層グラファイトであるグラフェンを丸めた円筒状の材料であり、直径や長さはこれに限られるものでないが、例えば直径が約0.4nm～50nm、長さが約数μm程度の微細な構造を有するものである。このカーボンナノチューブは、既に冷陰極として実用化されているのを始めとして、半導体超集積回路、繊維素材、水素吸蔵体など多方面にわたる応用が検討されており、将来性のある材料として期待されている。しかし、まだ大量生産が難しく高価であるため、カーボンナノチューブを大量かつ簡易に高収率、高選択的に製造することができる方法の開発が望まれている。

【0003】従来、カーボンナノチューブの製造方法としては、一般に、減圧下の不活性ガス雰囲気において、炭素とコバルトなどの触媒金属を混合した混合物に、レーザー照射を施して炭素を蒸発させ、冷却した針状物の上にカーボンナノチューブを成長させる方法（レーザー法）、炭素棒を電極に用いて、減圧下の不活性ガス雰囲気中においてアーク放電を施し、炭素棒の上又は及びチャンバー内壁にカーボンナノチューブを成長させる方法（アーク放電法）、或いは触媒金属と気体状炭化水素を高温度（600～1200℃）で接触させる方法（化学気相成長法（CVD法））などが知られている。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、レーザー法やアーク放電法は、レーザー光源やアーク放電装置が必要になるなど、装置が大掛かりになるとともに、収率も低く、1回の成長で大量にカーボンナノチューブを製造することができないという問題があった。また、CVD法は、装置が安価で大量生産に適するものの、細い単層のカーボンナノチューブを高収率、高選択率で合成できないという欠点があった。

【0005】本発明の目的は、細く層数の少ない、好ましくは5層以下、特に好ましくは3層以下のカーボンナノチューブを、大量かつ簡易に高収率、高選択的に製造することができるカーボンナノチューブの製造方法を提供することにある。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成する本発明のカーボンナノチューブの製造方法は、気体状のフラーレン分子と金属元素または金属元素を含む合金とを温度400～1200℃で接触させること特徴とするものである。

【0007】本発明によれば、上記のように気体状にしたフラーレン分子と金属元素または金属元素を含む合金とを温度400～1200℃の範囲で接触させるだけで、細いカーボンナノチューブを大量かつ簡易に高収率、高選択率で製造することを可能にする。

## 【0008】

【発明の実施の形態】本発明においてフラーレン分子とは、炭素数がC36、C60、C70、C76、C78、C80、C82、C84などの球状炭素クラスター分子をいう。炭素数は、好ましくは60以上のものがよく、高次のフラーレン分子がより好ましい。これらは単独で使用しても良く、或いは複数の種類の混合であっても良い。これらフラーレン分子は、公知の炭素電極を用いたアーク放電法や燃焼法などにより、大量に合成することができる。

【0009】フラーレンは、通常、常温常圧で固体であるが、加熱すると昇華を始める。このように加熱して昇華したフラーレンが気体状フラーレン分子であり、本発明は、このようにフラーレン分子を気体状にして金属元素または金属元素を含む合金と温度400～1200℃で接触させることを特徴としている。フラーレン分子を気体状にするためフラーレンを加熱する温度としては、フラーレンが昇華する温度であれば特に限定されないが、好ましくは400℃以上、特に好ましくは500℃以上にするのがよい。特に気体状フラーレン分子を金属元素または金属元素を含む合金と接触させるときの温度以上にすることが好ましい。

【0010】加熱して昇華した気体状のフラーレン分子を、金属元素または金属元素を含む合金と接触させるときの雰囲気は、常圧であっても、減圧であっても、或い

は加圧であっても良い。また、フラーレンはキャリアガス存在下で加熱して気体状にすることが好ましい。その理由は、フラーレンが昇華しやすいことと、かつ昇華した気体状フラーレン分子を金属元素または金属元素を含む合金に効率よく接触させることができるからである。気体状フラーレンを使用すると良質なカーボンナノチューブが得られる理由は明らかではないが、気体状のフラーレンは単分子状態でフラーレンが存在しており、その単分子状態のフラーレンが核になってカーボンナノチューブが生成するためと推定できる。固体状フラーレンと金属の接触では、高分子状態とフラーレンとの接触であるため、太いカーボンナノチューブが生成してしまう。

【0011】キャリアガスは、特に限定されるものではないが、好ましくは、アルゴン、ヘリウム、窒素、水素、六フッ化イオウ、一酸化炭素、二酸化炭素が用いられ、特に好ましくは、アルゴン、ヘリウム、窒素、水素をもちいるとよい。

【0012】本発明において、金属元素としては、3族から12族の金属が好ましく、特に5～11族の金属が好ましく用いられる。中でも、特にV、Mo、Fe、Co、Ni、Pd、Pt、Rh等が好ましく用いられる。

【0013】金属は単独であっても、合金であってもよい。合金の場合には、Co、Ni、Pd、Pt、Rhと他の金属との組み合わせが好ましい。特にCoとFe、Ni、V、Mo、Pdの1種以上とを組み合わせた場合が最も好ましい。組み合わせは2種類だけに限定されず、3種類以上の金属を組み合わせた合金であってもかまわない。

【0014】本発明において金属元素または金属元素を含む合金は、反応中どのような状態になっているのか調べる手段がないため、金属状態に限定されるものではなく、広く金属元素を含む化合物として解釈する。例えば、有機金属錯体などの形で気体状でフラーレン分子と接触させても良いし、固体状の金属元素または金属元素を含む合金であっても良い。好ましくは、担体に金属元素または金属元素を含む合金を担持させるようなものがよい。その理由は、高温でも金属が微粒子のまま担持されていて、気体状フラーレン分子との接触効率を向上するからである。

【0015】担体に金属元素または金属元素を含む合金を担持させる方法は特に限定されない。例えば、担持したい金属の塩を溶解させた非水溶液中（例えば、メタノール溶液、エタノール溶液）又は水溶液中に担体を含浸し、十分に分散混合した後に乾燥させ、窒素または不活性ガス中等で高温（例えば300℃以上）で加熱することにより、担体に金属種（本発明でいう金属元素または金属元素を含む合金）を担持させることができる（含浸法）。

【0016】金属の塩は、限定されることはないが、例えば、酢酸塩、硝酸塩、塩化物等を使用することができ

る。担体は、いかなる固体であっても構わない。特に耐熱性があるものが好ましい。例えば、シリカ、アルミナ、マグネシア等の酸化物、アルミノシリケート等の複合酸化物、ゼオライトなどの結晶性多孔性酸化物等を挙げることができる。これらの中でも特にゼオライトは担体として好ましい。担体の形状は特に限定されないが、好ましくは、粉末状、顆粒状、膜状などであるのがよい。

【0017】本発明において、気体状フラーレン分子と金属元素または金属元素を含む合金とを接触させるときの温度は、400～1200℃であり、好ましくは400～1000℃にするのがよい。接触させる時間は特に限定されない。

【0018】気体状フラーレン分子は、上記温度で金属元素または金属元素を含む合金と接触することにより、その金属元素または金属元素を含む合金の上に堆積してカーボンナノチューブになる。このときフラーレンを加熱昇華させて気体状フラーレン分子にする加熱温度として、その気体状フラーレン分子を金属元素または金属元素を含む合金と接触させる温度以上にして気体化させると、カーボンナノチューブの収率を向上させることができる。

【0019】また、気体状フラーレン分子を金属元素または金属元素を含む合金と接触させる場合、気体状炭素含有化合物との混合ガスにして接触させると、収率を一層向上させることができる。このように気体状炭素含有化合物との混合ガスにして気体状フラーレン分子を供給すると、金属元素または金属元素を含む合金上に堆積したフラーレンを核にして気体状炭素含有化合物から炭素が供給され、カーボンナノチューブを高い収率で得られるようになり、特に細い（層数が少なく、内径が細い）カーボンナノチューブを高収率で得られるようになる。層数としては5層以下、特に3層以下のカーボンナノチューブが得られるようになる。

【0020】ここで混合ガスとして使用される炭素含有化合物は特に限定されないが、例えば、一酸化炭素、二酸化炭素、芳香族、非芳香族の炭化水素等を例示することができる。このうち芳香族の炭化水素は、特に限定されることはないが、例えば、ベンゼン、トルエン、キシレン、クメン、エチルベンゼン、ジエチルベンゼン、トリメチルベンゼン、ナフタレン、フェナントレン、アントラセン等又はこれらの混合物を例示することができる。また、非芳香族の炭化水素は、同じく特に限定されることはないが、例えば、メタン、エタン、プロパン、ブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、エチレン、プロピレンもしくはアセチレン等、又はこれらの混合物を例示することができる。また、炭化水素は酸素を含むもの、例えばメタノール、エタノール、プロパノール、ブタノールのごときアルコール類、アセトンのごときケトン類、及びホルムアルデヒド若しくはアセトアルデヒド

のごときアルデヒド類、ジエチルエーテル、ジオキサンなどエーテル類又はこれらの混合物を使用することができ、これに限定されることはない。これら種々炭素含有化合物は、単独で用いても、混合物で用いても構わない。

【0021】このように気体状フラレン分子を気体状炭素含有化合物との混合ガスとして供給する製造方法は、高価なフラレンを少量に抑制して生産することができるので、低コストでカーボンナノチューブを作ることができる。

【0022】本発明において、最も好ましい製造方法は、炭素含有化合物のガスを含むキャリアガス流通下に加熱したフラレンを置き、このフラレンから昇華した気体状フラレン分子を、上記キャリアガスと共に金属元素または金属元素を含む合金を含む触媒上に供給し、温度400～1200℃で接触させるようにすることである。この製造方法においても、金属元素または金属元素を含む合金を含む触媒としては、担体に担持させて使用することが好ましく、またフラレンの昇華温度は、反応温度以上にすることが好ましいことは言うまでもない。

【0023】

【実施例】以下、本発明を実施例により説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではなく、特許請求の範囲に記載された範囲内で種々の変更が可能であることはいうまでもない。

【0024】実施例1

酢酸第一鉄（アルドリッチ社製）0.08gと酢酸コバルト4水和物（ナカライテスク）社製）0.11gとをエタノール（ナカライテスク社製）7mlに加え、超音波洗浄機で10分間懸濁処理した。この懸濁液に、それぞれゼオライトHSZ-390HUA（東ソー製）を1.0gずつ加え、超音波洗浄機で10分間処理し、120℃の恒温下でエタノールを除去することにより金属担持触媒を得た。

【0025】次いで、図1に示す反応装置を使用し、石英管製の容器4の底部に、符号1で示すようにフラレンC60を30mg置いた。更に、このフラレンC60の上方に、石英ウール2を介して上記で調製した金属担持触媒3を10mg配置した。

【0026】次に、石英管容器4の上端の連通管6に設けたコック5を開け、不図示のロータリーポンプで容器4内部を排気したのちコック5を閉じ、連通管6をガスバーナーで加熱して封管した。封管後の石英管容器4を、800℃に加熱した箱形電気炉中に入れ、30分間加熱した。この加熱中、容器4底部のフラレンC60が昇華して気体状フラレン分子になり、上方の石英ウール2上の金属担持触媒3に接触反応した。

【0027】加熱処理を終了後、上記石英管容器4を室温まで冷却し、中から金属担持触媒3を取り出して、そ

の金属担持触媒3の表面を高分解能透過型電子顕微鏡で観察した。その結果、金属担持触媒3の表面に、単層カーボンナノチューブが生成しているのが見られた。

【0028】比較例1

実施例1と同じ図1の反応装置を使用し、石英ウール2下方の容器4の底部に実施例1と同じ金属担持触媒とフラレンC60との混合物を入れた以外は、実施例1と同様に実験を行った。加熱中、フラレンC60は金属担持触媒と直接反応するようにした。

10 【0029】石英管容器4から取り出した金属担持触媒3の表面を高分解能透過型電子顕微鏡で観察したところ、細い単層カーボンナノチューブは得られておらず、直径10nm以上の多層カーボンナノチューブとカーボンの堆積物、フラレンが高分子化したものが生成していた。

【0030】実施例2

図2に示す反応装置を使用し、管状炉7の中心に直径3cmの石英管4'を挿入配置し、この石英管4'の一端から矢印8で示すようにアルゴンガスを流通できるようにした。また、この石英管4'の中に、ガスの流通方向に沿って管状炉7の長手方向中間のやや下流寄りに石英製の皿9と10を順に配置し、皿9にはフラレンC60を30mg配置し、また皿10には実施例1で調製したのと同じ金属担持触媒を10mg配置した。

【0031】アルゴンガスを矢印8の方向に30ml/分で流通させながら、皿9の位置で温度が900℃になるように温度制御した。皿9の位置が900℃になったとき皿10の位置の温度は800℃であった。すなわち、皿9のフラレンC60は900℃の加熱により昇華して気体状フラレン分子となり、下流の皿10の金属担持触媒と800℃と接触するようにした。

【0032】上記熱処理30分の後、アルゴンを流しながら冷却し、更に室温まで冷却した後、皿10から金属担持触媒を取り出し、その触媒の表面を高分解能透過型電子顕微鏡で観察した。その結果、金属担持触媒の表面に多数の単層カーボンナノチューブが生成しているのが見られた。

【0033】比較例2

40 実施例2と同じ図2に示す反応装置を使用し、石英製の皿9に30mgのフラレンC60と実施例1で調製した金属担持触媒10mgとの混合物を配置し、皿10は空の状態にした以外は、実施例2と同様の実験を行った。

【0034】熱処理30分後に冷却した皿9から取り出した金属担持触媒を高分解能透過型電子顕微鏡で観察したところ、単層カーボンナノチューブはなく、直径10nm以上の多層カーボンナノチューブのみが生成していた。

【0035】実施例3

50 図3に示す反応装置を使用し、管状炉7の中心に挿入し

た石英管4'の中に、ガスの流通方向に沿って管状炉7の長手方向中間よりやや上流寄りに、フラーレンC60を5mg入れた石英製の皿9と、実施例1で調製したのと同じ金属担持触媒を10mg入れた石英製の皿10とを順に配置した。アルゴンガスを30ml/分の流量で流通しながら、皿10の位置で温度が300℃になるように温度制御した。この300℃の温度を30分間保持した後、皿10の位置の温度を800℃になるように昇温した。皿10の位置が800℃になったとき、皿9の位置の温度は600℃であった。

【0036】皿10の位置の温度が800℃になったとき、アセチレンガスを流量1ml/分で流通し始め、30分後にアセチレンガスを止めてアルゴンガスのみを流しながら冷却した。皿10を室温まで冷却した後、金属担持触媒を取り出し、その金属担持触媒の表面を高分解能透過型電子顕微鏡で観察したところ、図4の写真に示すような単層カーボンナノチューブの束（バンドル）が見られた。全カーボンナノチューブ中における単層カーボンナノチューブの割合は、約60%であった。

#### 【0037】比較例3

皿9を空にし、皿10に実施例1で調製したのと同じ金属担持触媒10mgを配置するようにした以外は、実施例3と同様に実験を行った。

【0038】実験後の金属担持触媒の表面に単層カーボンナノチューブは生成したが、全カーボンナノチューブ中における単層カーボンナノチューブの割合は、僅か5

%程度であった。

#### 【0039】

【発明の効果】上述したように本発明によれば、気体状のフラーレン分子と金属元素または金属元素を含む合金とを温度400～1200℃の範囲で接触させるだけで、細いカーボンナノチューブを大量かつ簡易に高収率、高選択率で製造することができる。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明のカーボンナノチューブの製造方法に使用される反応装置を例示した概略図である。

【図2】本発明のカーボンナノチューブの製造方法に使用される反応装置の他の例を示した概略図である。

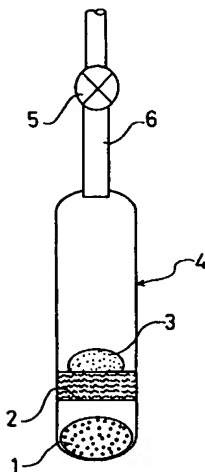
【図3】本発明のカーボンナノチューブの製造方法に使用される反応装置の更に他の例を示した概略図である。

【図4】本発明の実施例において生成したカーボンナノチューブの高分解能透過型電子顕微鏡写真である。

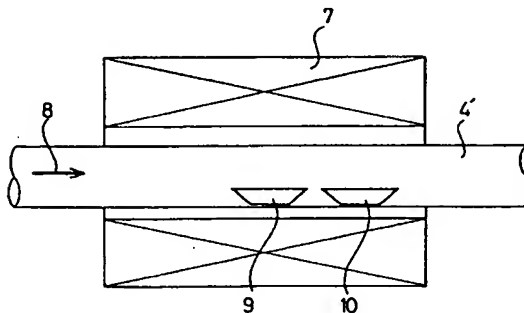
#### 【符号の説明】

- 1 フラーレン
- 2 石英ウール
- 3 金属担持触媒
- 4, 4' 石英管製容器
- 5 コック
- 6 連通管
- 7 管状炉
- 9, 10 石英製の皿

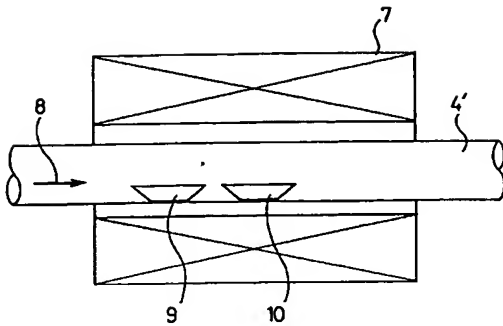
【図1】



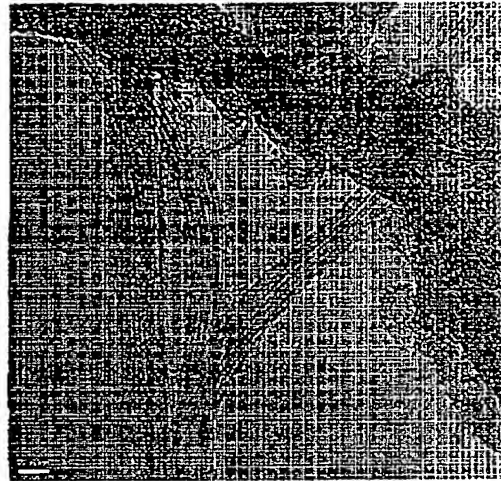
【図2】



【図3】



【図4】



フロントページの続き

- (72)発明者 篠原 久典  
愛知県名古屋市千種区不老町（番地なし）  
名古屋大学大学院理学研究科内
- (72)発明者 吉川 正人  
愛知県名古屋市港区大江町9番地の1 東  
レ株式会社名古屋事業場内
- (72)発明者 岡本 篤人  
愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番  
地の1 株式会社豊田中央研究所内

- (72)発明者 岡本 敦  
愛知県名古屋市港区大江町9番地の1 東  
レ株式会社名古屋事業場内
- (72)発明者 古関 正賢  
愛知県名古屋市港区大江町9番地の1 東  
レ株式会社名古屋事業場内
- Fターム(参考) 4G069 AA03 AA08 BA07B BA27B  
BC66B BC67B CB81 FB15  
4G146 AA11 BA04 BA12 BC08 BC32A  
BC32B BC33A BC33B BC34A  
BC34B BC44